Über einen von Prof. Pebal vermutheten thermochemischen Satz, betreffend nicht umkehrbare elektrolytische Processe.

Mitgetheilt von dem w. M. Prof. **Ludwig Boltzmann** in Graz.

Prof. Pebal theilte mir wenige Tage vor dem schrecklichen Unglücke, das ihn so plötzlich dahinraffte, einige Ideen zu einer Untersuchung mit, welche er nach Abschluss seiner Versuche über specifische Wärme sofort in Angriff zu nehmen gedachte. Wiewohl diese Ideen, weit entfernt ein abgeschlossenes Ganzes zu bilden, vielmehr nur ein flüchtig skizzirter Plan einer künftigen Arbeit sind, so scheint es mir doch die Wichtigkeit derselben zu gebieten, sie der Vergessenheit zu entreissen; vielleicht wird hiedurch ein anderer Forscher angeregt werden, den betreffenden Gegenstand weiter zu verfolgen. Unter den nachgelassenen Papieren fanden sich mit Ausnahme einer Zahlentabelle keine geordneten Aufzeichnungen hierüber. Ich bin daher ganz auf jene gesprächsweisen Mittheilungen angewiesen, von denen wir damals nicht ahnten, dass sie die Grundlage zu einer Publication werden sollten und kann daher, wiewohl ich überzeugt bin, die Grundidee Prof. Pebal's richtig wiederzugeben, doch bezüglich der Details keine Verantwortung übernehmen.

Die auseinanderzusetzenden Betrachtungen schliessen sich an die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmelehre auf elektrolytische Processe durch Helmholtz[1] an.

[1] v. Helmholtz, ges. Abhandl. 2, S. 958.

Dieser betrachtete die sogenannten umkehrbaren elektrolytischen Vorgänge, welche folgendermassen charakterisirt sind: Wird durch eine der Polarisation p entgegengesetzte nur unendlich wenig grössere Potentialdifferenz Elektricität durch die Zersetzungszelle getrieben (Fall I), so findet unendlich langsame Abscheidung der Jonen statt; wird dagegen umgekehrt ohne Anwendung einer primären zersetzenden Batterie die Zelle durch einen sehr grossen Widerstand in sich geschlossen, so muss daselbst genau derselbe Process wie früher in gerade umgekehrter Ordnung erfolgen. Die Jonen müssen sich in derselben Weise, wie sie früher getrennt wurden, nun wieder vereinigen; die Zelle wird dabei von einem sehr schwachen Strom in der entgegengesetzten Richtung durchflossen, dessen elektromotorische Kraft nur unendlich wenig von p verschieden sein darf. Im letzteren Falle (dem Falle II) spielt die Zelle die Rolle eines gewöhnlichen galvanischen Elementes (umkehrbares Element). p muss in beiden Fällen wenigstens für kleine Stromintensität von dieser unabhängig sein.

Helmholtz berechnete nun aus dem zweiten Hauptsatze, dass in einem derartigen Elemente allemal keine secundäre Wärme entwickelt wird, sobald p von der absoluten Temperatur ϑ unabhängig ist. Ist dagegen p Function von ϑ, so muss dem Elemente, sobald es im Falle II durch die Zeit t von einem Strom von der Intensität I durchflossen wird, die Wärmemenge

$$\alpha\vartheta It \frac{dp}{d\vartheta} \qquad 1)$$

zugeführt werden, um seine Temperatur constant zu erhalten. Die gleiche Wärmemenge müsste natürlich umgekehrt im Falle I der umkehrbaren Zersetzungszelle behufs Constanterhaltung ihrer Temperatur entzogen werden. Es versteht sich von selbst, dass obiger Ausdruck positiv oder negativ ist, je nachdem p mit steigender Temperatur wächst oder abnimmt. α ist das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit.

Da die Schlüsse Helmholtz's nothwendige Consequenzen des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmelehre sind, so konnte nur noch die Frage sein, inwieweit die von Helmholtz gemachten Voraussetzungen an galvanischen Elementen und Zer-

setzungszellen realisirt werden können. Czapski[1] und Gokel[2] unternahmen zuerst dahin abzielende Experimente und fanden zwar qualitative Übereinstimmung, ohne jedoch einen quantitativen Nachweis für die Richtigkeit des Helmholtz'schen Satzes liefern zu können. Diesen erbrachte erst Jahn[3] auf Veranlassung Prof. Pebal's für mehrere galvanische Elemente. Es war somit erwiesen, dass sich wirklich eine ganze Reihe galvanischer Elemente finden lasse, für welche die Voraussetzungen Helmholtz's mit genügender Annäherung realisirt sind. War also auch die praktische Anwendbarkeit des Helmholtz'schen Satzes auf einige Elemente ausser Zweifel gesetzt, so war diese doch noch immer eine beschränkte, da der weitaus grösste Theil der galvanischen Elemente und Zersetzungszellen die Bedingung der Umkehrbarkeit nicht erfüllt. Es ist z. B. nicht möglich, durch Leitung eines entgegengesetzt gerichteten elektrischen Stromes durch ein längere Zeit gebrauchtes Bunsen'sches Element, das Stickoxyd und die Untersalpetersäure, wieder zu Salpetersäure zu oxydiren. Prof. Pebal schloss nun etwa folgendermassen: In den meisten Fällen, auf welche der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie angewendet wurde, wie in der Theorie der Dampfmaschine, der Änderung des Aggregatzustandes durch Wärme, der Gasdiffusion etc. sind die unmittelbar sich betenden Vorgänge nicht umkehrbar; sie müssen, vielmehr erst durch ideale ersetzt werden, bei denen jede plötzliche Energieverwandlung, jede endliche Temperaturdifferenz, jede directe Mischung etc. vermieden werden. In ähnlicher Weise kann vielleicht auch der Helmholtz'sche Satz für alle elektolytischen Processe nutzbar gemacht werden, indem man die plötzlichen Energieverwandlungen daselbst durch umkehrbare zu ersetzen sucht.

Im Falle der Gasentwicklung an einer Elektrode ist der rein elektrolytische Vorgang umkehrbar; dagegen können die aufsteigenden Gasblasen nicht auf umgekehrtem Wege wieder zur Elektrode zurückgebracht und so ein die Zersetzungszelle in entgegengesetzter Richtung durchfliessender Strom unter exacter Um-

---

[1] Czapski, Wied. Ann. 21, S. 209, 1884.

[2] Gokel, Wied. Ann. 24, S. 618, 1885.

[3] Jahn, Wied. Ann. 28, S. 22, 491 und 498, 1886.

kehrung aller früheren Processe continuirlicher erhalten werden. Dies wäre aber ganz wohl möglich, wenn z. B. das Gas zunächst in der elektrolysirten Flüssigkeit absorbirt würde und erst an deren Oberfläche langsam entwiche. Wäre dann der Partialdruck des Gases über der Flüssigkeit so gross, dass die Flüssigkeit immer nahe mit Gas gesättigt wäre, so könnte bei der einen Stromrichtung immer Gas entwickelt, bei der anderen in vollkommen umgekehrter Weise absorbirt werden. Dasselbe würde auch gelten, wenn das entwickelte Gas fortwährend an der Oberfläche der Elektrode condensirt und längs derselben langsam in einen mit demselben Gase erfüllten Raum wandern würde, was gewisse Ähnlichkeit mit Grove's Gasbatterie hätte. Ich will dies als zwei ideale Fälle der Gasentwicklung,[1] das Aufsteigen von Blasen dagegen als den realen Fall der Gasentwicklung bezeichnen. In den ersten Fällen müsste in der Zersetzungszelle eine secundäre Wärme entwickelt werden, welche durch die Formel 1) gegeben ist. Die in der realen Zersetzungszelle, in welcher das Gas in Blasenform aufsteigt, entwickelte Wärme ist offenbar um jene Wärmemenge kleiner, welche bei der Absorption jener Blasen in der Flüssigkeit oder deren Condensation an der Oberfläche der Elektrode frei wird, da jene Wärmemenge durch das Lostrennen der Blasen von der Oberfläche und ihr Aufsteigen in der Flüssigkeit aus dem Wärmevorrathe der Zelle verbraucht wird. Namentlich im Falle der Condensation an der Elektrodenoberfläche sieht man, dass jene letztere Wärmemenge nur von der Natur der Elektrode und des entwickelten Gases, nicht aber vom elektrolysirten Salze abhängt. Mag auch Prof. Pebal vielleicht an andere Methoden der Einsetzung der realen elektrolytischen Vorgänge durch umkehrbare gedacht haben, sicher wurde er durch Überlegungen ähnlicher Art auf die Vermuthung gebracht, dass sobald an der einen Elektrode ein umkehrbarer Vorgang, an der anderen dagegen Gasentwicklung stattfindet, die in der Zelle wirklich entwickelte Wärme um einen Betrag $\varkappa$ kleiner ist, als die durch Formel 1) ausgedrückte, welcher nur von der Natur des freiwerdenden Gases abhängt. Fände an

[1] Streng genommen ist natürlich nur ein einziger vollkommen umkehrbarer Modus möglich, welcher beide Fälle vereint.

beiden Elektroden Gasentwicklung statt, so sollte von der nach Formel 1) berechneten Wärme die Summe der Beträge $\varkappa$ und $\varkappa'$ abzuziehen sein, welche der Entwicklung jedes Gases für sich entsprächen.

Da die Formel 1) bloss die secundäre Wärme gibt, so muss man, um die gesammte Wärmetönung des in der idealen Zelle vor sich gehenden Processes zu finden, dazu noch die elektrische Energie αIpt der Zelle addiren und zwar nahm Prof. Pebal beide Grössen mit gleichem Zeichen, was er damit rechtfertigte, dass man es mit einer Zersetzungszelle, nicht aber mit einem galvanischen Elemente zu thun hat. Die Summe

$$Q_1 = \alpha I p t + \alpha I \vartheta t \frac{dp}{d\vartheta}$$

verglich er dann mit der Wärmetönung Q des chemischen Processes in der Zersetzungszelle und seine Vermuthung ging dahin, dass die Differenz $Q_1 - Q$ für alle Processe, bei welchen nur ein Gas entwickelt wird, einen bestimmten diesem Gase eigenthümlichen Werth besitzen müsse. Treten dagegen zwei Gase auf, so müsste $Q_1 - Q$ gleich der Summe der Werthe sein, welche jedem Gase für sich eigenthümlich sind. In der folgenden Tabelle sind die Zahlenwerthe für einige Substanzen zusammengestellt; die Tabelle fand sich bis auf die letzten beiden (Kupfernitrat und Bleiacetat betreffenden, und von mir nachgetragenen) Zeilen im Nachlasse Prof. Pebal's vor. Die Werthe von Q sind den Beobachtungen Thomsen's, der Werth von $dp : d\vartheta$ für H_2SO_4 denen Raoult's, alle übrigen denen Jahn's (l. c.) entnommen. Die Wärmemengen sind in Grammcalorien angegeben, unter It ist jene Elektricitätsmenge in Coulomb verstanden, welche zwei Mgr. Wasserstoff abscheidet und auf das elektrolytische Äquivalent dieser Wasserstoffmenge bezieht sich natürlich auch der Werth von Q. p ist in Volt ausgedrückt gedacht und demgemäss α das thermische Äquivalent des Voltampère. Die Wärmemengen müssten daher mit 500 multiplicirt werden, wenn man jene Wärmemenge in Grammcalorien erhalten wollte, welche der Entwicklung oder dem Verbrauche der Substanzmenge entsprechen, die einem Gramme Wasserstoff elektrolytisch äquivalent ist, z. B. acht Grm. Sauerstoff.

	αItp	$\alpha It\vartheta\frac{dp}{d\vartheta}$	Q_1	Q	Q_1-Q
H_2SO_4	110·07	69·10	179·17	68·46	110·81
$2(AgNO_3)$	56·23	20·36	76·59	16·78	59·81
$CuSO_4$	76·51	42·19	118·70	55·96	62·74
$Pb(NO_4)_2$	98·78	29·66	128·44	68·07	60·37
$ZnSO_4$	125·14	37·02	162·16	106·09	56·07
$Zn(C_2H_3O_9)_3$	120·95	40·35	161·30	100·71	60·59
$Cu(NO_3)_2$	75·41	41·46	116·87	52·41	64·46
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	94·17	23·69	117·86	65·77	52·09

Bedenkt man die grosse Unsicherheit, welche sowohl den Thomsen'schen, als auch den galvanischen Beobachtungen nothwendig anhaftet, letzteren namentlich für die beiden letzten Substanzen wegen ihrer grossen Neigung zur Bildung basischer Salze, so kann man eine bessere Übereinstimmung kaum erwarten. Man darf also aus diesen Zahlen wohl den Schluss ziehen, dass Q_1-Q für alle Substanzen, bei denen bloss Sauerstoffentwicklung auftritt, einen nahe constanten Werth (im Mittel 59·45), für die erste Substanz H_2SO_4 aber, wo sich Sauerstoff und Wasserstoff entwickelt, fast den doppelten Werth hat. Dagegen ist die Grösse Q_1-Q viel zu gross, als dass daran gedacht werden könnte, dass sie die blosse Condensationswärme von 16 Mgr. Sauerstoff in Grammcalorien darstellen könne. Prof. Pebal dachte daher, sie stelle vielleicht die Dissociationswärme der Moleküle dieses Sauerstoffquantums in einzelne Atome, vielleicht noch vermehrt um die Überführungswärme des Sauerstoffes aus dem condensirten in den gasförmigen Aggregatzustand dar, indem etwa durch den elektrolytischen Vorgang die Sauerstoffatome einzeln abgeschieden würden und ihre Vereinigung zu Molekülen erst ein secundärer Process sei, welcher bei Aufstellung der Formel für die Wärmeentwicklung nicht mehr einzubeziehen sei. Allein selbst unter dieser Hypothese schienen ihm die Werthe für Q_1-Q zu hoch. Er wollte daher vor allem Versuche anstellen, um die Werthe dieser Grösse für andere Gase und deren Abhängigkeit von der Lösungsflüssigkeit und dem Elektrodenmateriale zu bestimmen, sowohl, wenn nur an einer, als auch, wenn an beiden Elektroden Gasentwicklung stattfände. Auch sollte die Abhängig-

keit der galvanischen Polarisation und besonders ihres Temperaturcoëfficienten $dp:d\vartheta$ von absorbirten und an der Elektrode condensirten Gasen untersucht werden. Wie eingreifend auch die Veränderungen sein mögen, welche die hier skizzirte Betrachtungsweise wird erfahren müssen, so glaube ich doch, dass die Grundidee Prof. Pebal's einer derartigen Zurückführung nicht umkehrbarer elektrolytischer Processe auf umkehrbare eine glückliche ist, und dass deren Veröffentlichung willkommene Anregung zu weiteren Experimenten und Speculationen geben wird.
